

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07311430  
PUBLICATION DATE : 28-11-95

APPLICATION DATE : 18-05-94  
APPLICATION NUMBER : 06103977

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : IWASAKI KAZUHIRO;

INT.CL. : G03C 1/035 G03C 5/29 G03C 5/305

TITLE : SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a silver halide photographic sensitive material excellent in silver color tone and having high sensitivity and low fog.

CONSTITUTION: This silver halide photographic sensitive material contains silver halide particles having  $\leq 1.2\text{mol}\%$  average silver iodide content and an aspect ratio of  $\geq 3$  by  $\geq 50\%$  of the total projection area of all silver halide particles in at least one of silver halide emulsion layers and fine silver chloriodobromide particles having  $\leq 0.3\mu\text{m}$  average particle diameter and  $\geq 90\text{mol}\%$  silver iodide content of the surfaces of all the particles in the emulsion layers or layers adjacent to the emulsion layers. This sensitive material is developed with a developing soln. contg. at least one kind of silver sludge inhibitor.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-311430

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 1/035  
5/29  
5/305

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平6-103977

(22) 出願日 平成6年(1994)5月18日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 岩▲崎▼ 和博

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法

(57) 【要約】

【目的】 銀色調に優れ、高感度でカブリの低いハロゲン化銀写真感光材料及び処理方法の提供。

【構成】 ①ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、平均沃化銀含有量が1.2モル%以下で、アスペクト比が3以上のハロゲン化銀粒子を全投影面積の50%以上有し、該乳剤層中、又は隣接する層中に平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下で、全粒子表面の沃化銀含有率が90モル%以上の塩沃臭化銀微粒子を含有するハロゲン化銀写真感光材料。②現像液中に銀スラッジ防止剤の少なくとも1種を含有する現像液を用いて現像処理することを特徴とする①記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

(2)

特開平7-311430

1

2

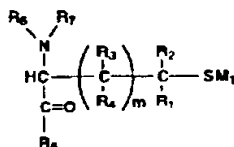
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が平均沃化銀含有量が1.2モル％以下で、アスペクト比が3以上のハロゲン化銀粒子を全投影面積の50％以上有し、該乳剤層中、又は隣接する層中に平均体積粒径が0.3 $\mu$ m以下で、全粒子表面の沃化銀含有率が90モル％以上の塩沃化銀微粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

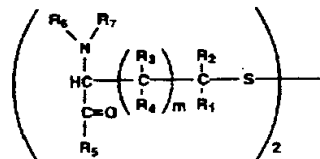
【請求項2】 下記、一般式〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕で表される化合物の少なくとも1つを含む現像液を用いて処理することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【化1】

一般式〔1〕



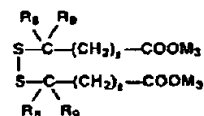
一般式〔2〕



一般式〔1〕、〔2〕の式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～3までのアルキル基を表す。但しR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同時に水素原子になることはない。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子、炭素数1～3までのアルキル基を表し、R<sub>5</sub>は水酸基、アミノ基又は炭素数1～3までのアルキル基を表す。R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は水素原子、炭素数1～5までのアルキル基、炭素数18までのアシル基又はCOOM<sub>2</sub>基を表す。但しR<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>は同時に水素原子になることはない。M<sub>1</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基を表す。M<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～4までのアルキル基、アルカリ金属原子、アリール基、炭素数15までのアラルキル基を表す。mは0、1又は2を表す。

【化2】

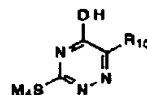
一般式〔3〕



一般式〔3〕の式中、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>は水素原子、置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシメチル基など）、シクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基など）、置換されてもよいフェニル基（例えばフェニル基、トリル基、p-クロロフェニル基、p-アミノフェニル基、p-スルホフェニル基、p-スルホアミドフェニル基など）、窒素原子1～3個、又は酸素原子1個または硫黄原子1個を含有している5員または6員の複素環（例えばフリル基、チエニル基など）またはカルボン酸基を表し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>は同じでも異なってもよい。lは1、2、3または4である。M<sub>2</sub>は水素原子、またはアルカリ金属原子を表す。

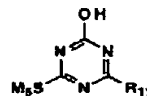
20 【化3】

一般式〔4〕



【化4】

一般式〔5〕



一般式〔4〕、〔5〕の式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、スルホアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環基を表す。M<sub>4</sub>、M<sub>5</sub>は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料、及びその処理方法に関し、詳しくは高感度で銀色調に優れ、低カプリのハロゲン化銀写真感光材料、及びその処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀写真感光材料は、高感度、かつ高画質であることが望まれている。特に医療用のX線写真感光材料分野では、人体に対するX線被曝量を軽減

減するため、より高感度のものが要求されており、しかも高画質の写真感光材料が求められている。ハロゲン化銀写真感光材料においては、一般にハロゲン化銀乳剤の粒子を大きくすることで高感度化が行われている。しかし、この方法では単位面積当たりの黒化濃度が低下し、ガンマが低下する欠点を有している。

【0003】単位面積当たりの銀量を増加すると、これらの欠点は改良されるが省銀の点で好ましくないばかりでなく粒状性も悪化する。

【0004】そこで、より高感度、高画質化を得る技術として、ハロゲン化銀1個当たりの感度/サイズ比を向上させる技術の一つとして平板状粒子を用いる技術がある。

【0005】この平板状粒子は単位面積当たりの表面積が正常晶粒子に比べると大きいので、粒子1個当たりの受光面積が多く、また粒子表面上により多くの増感色素を吸着せしめることができることで高いカバリングパワー(被覆力)が得られ高感度化が図られている。

【0006】この平板状粒子の欠点として、露光(X線曝射)現像処理後の銀画像の色調が黄色味をおび、X線診断の如き高い輝度の光源を内蔵した観察台で透過光で読影して診断する画像診断では低濃度部が黄色味を帯びた画像では誤診につながる恐れがあり、純黒調の画像が望まれている。

【0007】一方、米国特許2,996,382号、及び同3,178,282号には表面潜像型ハロゲン化銀粒子と粒子内部にカブリ核を有するハロゲン化銀粒子を存在せしめたハロゲン化銀写真感光材料を用いて高感度で高コントラスト、かつ高いカバリングパワーを得る方法が開示されているが、この方法では通常の現像液処理で十分な写真特性を得るためには長時間を要する欠点があり、前記米国特許明細書ではハロゲン化銀溶剤を現像液に添加する方法が開示されている。しかしこの方法ではカブリの増加、粒状性の悪化等が生じ好ましくない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は銀色調に優れ、高感度でカブリの低いハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

①支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、平均沃化銀含有量が1.2モル%以下で、アスペクト比が3以上のハロゲン化銀粒子を全投影面積の50%以上有し、該乳剤層中、又は隣接する層中に平均体積粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下で、全粒子表面の沃化銀含有率が90モル%以上の塩沃臭化銀微粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0010】②一般式〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕で表される化合物の少なくとも1つを含

有する現像液を用いて処理することを特徴とする①記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法により達成された。

【0011】以下、本発明を詳述する。

【0012】本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、平均沃化銀含有量が1.2モル%以下で、粒子直径/粒子の厚さ(アスペクト比と言う)が3以上のハロゲン化銀粒子を全投影面積の50%以上占めていればよく、80%以上であることが好ましい。

【0013】平均沃化銀含有率は、1.2モル%以下であればよく、より好ましくは0.6~1.0モル%である。

【0014】アスペクト比としては、3以上であればよく、好ましくは3~15、より好ましくは4~8である。

【0015】投影面積直径は $0.3\sim 3.0\mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは $0.35\sim 1.2\mu\text{m}$ である。平板状ハロゲン化銀粒子としては、平板状粒子であればどんな形状でもよいが、単分散の六角平板状粒子が好ましく、2種類以上の単分散粒子を混ぜ合わせてもよい。

【0016】平均沃化銀含有量が1.2モル%以下で、アスペクト比3以上の粒子の均一なハロゲン組成でも、内部高沃素のコア/シェルのようなタイプでもよい。

【0017】本発明に係る塩沃臭化銀微粒子は、平均体積粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下で、粒子表面の沃化銀率が90モル%以上の塩沃臭化銀が感光材料を形成する全ハロゲン化銀粒子の5~30モル%含有することが好ましく、より好ましくは10~20モル%である。

【0018】粒子表面に沃化銀率が90モル%以上の塩沃臭化銀微粒子の塩化銀含有率としてはモル分率で50モル%以上が好ましく、より好ましくは70~99.9999モル%である。

【0019】粒子表面の沃化銀率が90%以上の塩沃臭化銀微粒子の沃化銀含有率としては、モル分率で3モル%以下が好ましく、より好ましくは1~0.0001モル%である。

【0020】粒子表面の沃化銀としては、粒子表面の100モル%が沃化銀であることが好ましいが、粒子表面の90%以上が沃化銀であればよい。

【0021】本発明に用いられる粒子表面の沃化銀率が90モル%以上の塩沃臭化銀微粒子としては立方体、八面体、14面体、球状、じゃが芋状などいずれの結晶形でもよい。ここで言う粒子表面とは、表面から1nmまでの厚みを言う。

【0022】粒子表面に沃化銀層を設ける方法としては、塩臭化銀粒子を調製後、溶液中で攪拌しながら塩臭化銀粒子に沃化カリウム溶液またはより小さい沃化銀粒子を添加する方法がある。このときの攪拌温度は40~60℃が好ましく、攪拌時間は1~100分が好ましい。

【0023】本発明に用いられる粒子表面の沃化銀率が90モル%以上の塩沃臭化銀微粒子の沃化銀率は、種々の表面の元素分析手段によって検出できる。XPS(X-ra

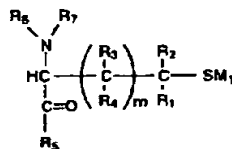
y Photoelectron Spectroscopy)、オーグー電子分光、ISS (Ion Scattering Spectroscopy) 等の方法を用いることが有用である。最も簡単で精度の高い手段としてXPSがあり、本発明の粒子表面の汚化銀率はこの方法により100回以上測定したときの粒子表面が汚化銀である割合である。

【0024】次に本発明に係る一般式〔1〕～〔5〕について詳細に説明する。

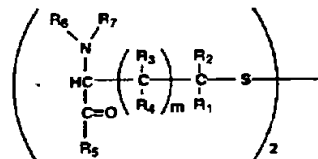
【0025】

〔化5〕

一般式〔1〕



一般式〔2〕



【0026】一般式〔1〕、〔2〕中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、炭素数1～3までのアルキル基を表す。但し $R_1$ と $R_2$ は同時に水素原子になることはない。 $R_3$ 、 $R_4$ は水素原子、炭素数1～3までのアルキル基を表し、 $R_5$ は水酸基、アミノ基、又は炭素数1～3までのアルキル基を表す。 $R_6$ 、 $R_7$ は水素原子、炭素数1～5までのアルキル基、炭素数18までのアシル基、又は $COOM_3$ 基を表す。但し $R_6$ と $R_7$ は同時に水素原子になることはない。 $M_1$ は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基を表す。

【0027】 $M_2$ は水素原子、炭素数1～4までのアルキル基、アルカリ金属原子、アリール基、炭素数15までのアラルキル基を表す。 $m$ は0、1又は2を表す。

【0028】上記において、炭素数1～4までのアルキル基とは、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基などが挙げられる。

【0029】炭素数18までのアシル基とは、例えばアセチル基、ベンゾイル基などが挙げられ、炭素数15までのアラルキル基とは、例えばベンジル基、フェネチル基な

(4)

特開平7-311430

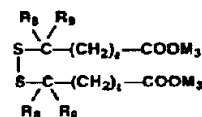
どが挙げられる、アリール基とは、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0030】また、 $M_1$ のアルカリ金属原子としては、例えばナトリウム原子、カリウム原子などである。

【0031】

〔化6〕

一般式〔3〕



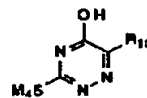
【0032】一般式〔3〕中、 $R_3$ 、 $R_4$ は水素原子、置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシメチル基など）、シクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基など）、置換されてもよいフェニル基（例えばフェニル基、トリル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-アミノフェニル基、*p*-スルホフェニル基、*p*-スルホアミドフェニル基など）、窒素原子1～3個、又は酸素原子1個または硫黄原子1個を含有している5員または6員の複素環（例えばフリル基、チエニル基など）、またはカルボン酸基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ は同じでも異なってもよい。 $i$ は1、2、3または4である。

【0033】 $M_3$ は水素原子、またはアルカリ金属原子を表し、アルカリ金属原子としてはナトリウム原子、カリウム原子である。

【0034】

〔化7〕

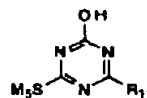
一般式〔4〕



【0035】

〔化8〕

一般式〔5〕



【0036】一般式〔4〕、〔5〕の式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、スルホアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルゴキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環基を表す。

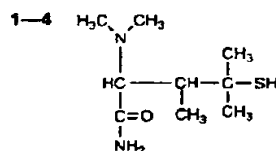
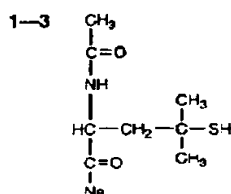
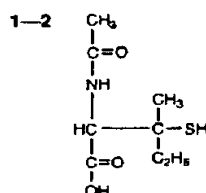
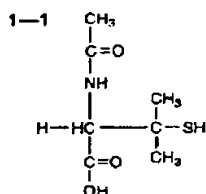
【0037】詳しくは、式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ は水素原子、



7

アルキル基、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環基には更に置換基を有してもよく、この置換基には $R_{11}$ 、 $R_{12}$ で挙げた基を同様に挙げることができる。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ の好ましい例としては、水素原子、炭素数1～10の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数6～12の置換基を有してもよいアリール基、炭素数7から12の置換基を有してもよいアラルキル基、カルボキシル基、スルホ基、スルホアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0038】 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ の特に好ましい例としては、水



8

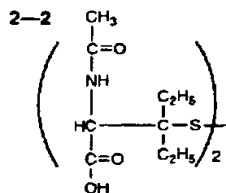
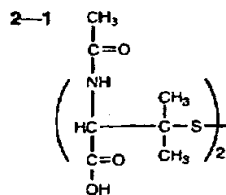
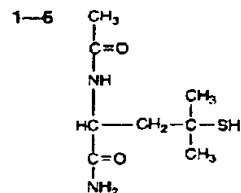
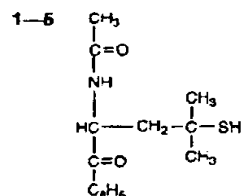
素原子、炭素数1～6の無置換アルキル基、炭素数6～10の置換基を有してもよいアリール基、炭素数7～10の置換基を有してもよいアラルキル基を挙げることができる。

【0039】 $M_1$ 、 $M_2$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表す。

【0040】これら一般式〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕で表される化合物の具体例として下記化合物が挙げられるが、本発明はこれら化合物に限定されるものではない。

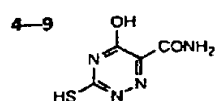
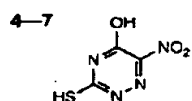
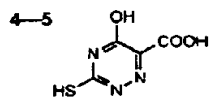
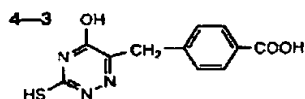
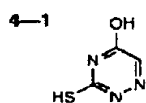
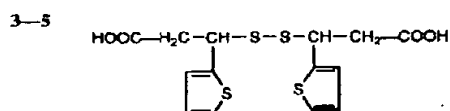
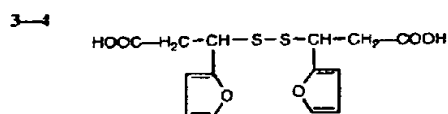
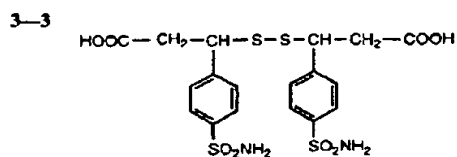
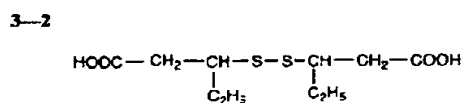
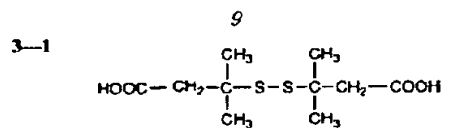
【0041】

〔化9〕



【0042】

〔化10〕



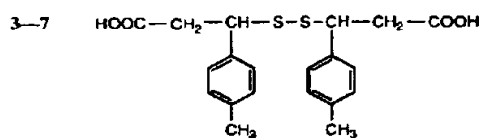
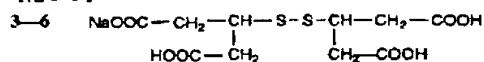
(6)

特開平7-311430

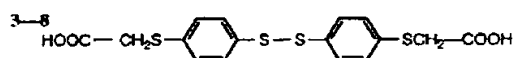
10

[0043]

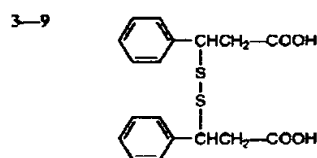
[化11]



10

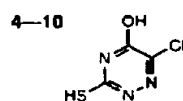
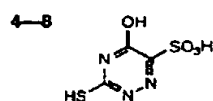
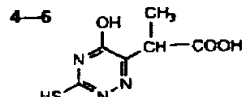
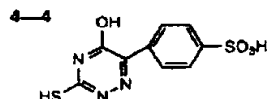
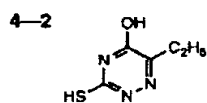


20



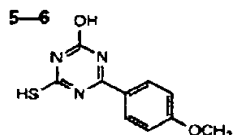
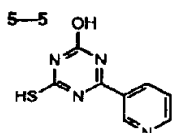
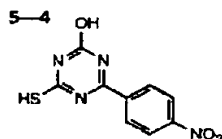
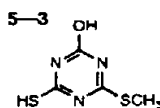
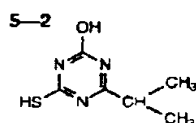
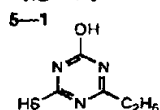
[0044]

[化12]



【0045】

【化13】



【0046】本発明の上記一般式(1)、(2)で表される化合物は種々の合成法が知られているが、例えばアミノ酸合成法として知られるシュトルッカーアミノ酸合成法を用いてもよく、アミノ酸のアセチル化は水溶液中でアルカリと無水酢酸を交互に添加して行う。一般式(3)で表される化合物は特開昭54-46585号、同62-28459号等に記載されている方法が用いられる。一般式(4)、(5)で表される化合物の合成は *Chemisch Be-*  
*richte* 104 1606-1610 (1971) *Journal of the American Chemical Society*, 78 1938-1941 (1956), *Angewandte Chemie* 66 359-363 (1954) などに記載の方法により容易に合成することができる。

【0047】上記、一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)で表される化合物の化合物は、現像液中に1種類含有されていればよいが、2種類以上含有されていてもよい。現像液中の該化合物の含有量としては、現像液1リットル中0.001~5.0gが好ましく、さらに好ましくは0.01~1.0gである。

【0048】現像液への添加法としては、あらかじめ現像剤調剤時に調剤しても、現像液、及び補充液の調液時に溶解し添加してもどちらでもよい。

【0049】本発明の写真感光材料に用いられる乳剤は、P.Glaikides著「写真の物理と化学」~ *Chimie et physique photographique* Paul Montel 社刊 (1967年)、G.F.Dauffin著「写真乳剤化学」~ *Photographic Emulsion Chemistry* Focal press社刊 (1966年)、V.L.Zelikman 他著「写真乳剤の製造と染布」~ *Making and Coating photographic Emulsion* Focal press 社刊 (1964年) などに記載の方法により調製することができる。

【0050】即ち、中性法、酸性法、アンモニア法などのいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては順混合法、逆混合法、ダブルジェット法、コントロールド・ダブルジェット法などの混合条件、コンバージョン法、コア/シェル法などの粒子調製条件、及びこれらの組合わせ法を用いて製造することができる。

【0051】本発明に用いられる乳剤は単独の乳剤であってもよいし、2種以上の乳剤の混合によってもよい。混合される乳剤は本発明に係る乳剤同士でもよいし、正常晶やアスペクト比が2未満の双晶粒子でもよい。

【0052】本発明の平板状ハロゲン化銀乳剤は単分散性であるものが好ましく用いられ、平均粒径は中心に±20%の粒径範囲に含まれるハロゲン化銀粒子が、50重量%以上のものが特に好ましく用いられる。

【0053】本発明の平板状ハロゲン化銀乳剤は塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等ハロゲン組成は任意であるが、高感度という点から沃臭化銀が好ましく、平均沃化銀含有率は金属銀換算で片面当たり2.0g/m<sup>2</sup>以下であって、特に好ましくは1.8~1.6g/m<sup>2</sup>である。

【0054】平板状ハロゲン化銀乳剤の製造方法は、例えば特開昭58-113926号、同59-113927号、同58-113934号、同62-1855号、ヨーロッパ特許219,849号、同219,850号等を参考にすることができる。また、単分散性の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造方法としては、特開昭61-6643号公報を参考にすることができる。

【0055】高アスペクト比を持つ平板状沃臭化銀乳剤の製造方法としては、pBrが2以下に保たれたゼラチン水溶液に硝酸銀水溶液又は硝酸銀水溶液とハロゲン化物水溶液を同時に添加して種晶を発生させ、次にダブルジェット法により成長させることによって得ることができる。

【0056】平板状ハロゲン化銀粒子の大きさは、粒子形成時の温度、銀塩及びハロゲン化物水溶液の添加速度によってコントロールできる。アスペクト比は、種晶の調製方法、厚みや成長時のpAg、pH、ハロゲン組成、熟成時間や温度などによりコントロールできる。

【0057】平板状ハロゲン化銀乳剤の平均沃化銀含有率は、添加するハロゲン化物水溶液の組成、即ち、臭化物と沃化物の比を変えることによりコントロールすることができる。

【0058】また、平板状ハロゲン化銀粒子は、製造時に必要に応じてアンモニア、チオエーテル、チオ尿素等のハロゲン化銀溶剤を用いることができる。粒子の成長には銀イオンを含む水溶液とハロゲンイオンを含む水溶液を供給して行ってもよいが、ハロゲン化銀の微粒子として供給してもよい。この場合沃化銀、沃臭化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩化銀、ハロゲンイオン含有溶液、銀イオン含有溶液などの組み合わせで供給できる。

【0059】本発明の好ましい態様の一つとして、ハロゲン化銀乳剤は粒子内部と表面が異なるハロゲン化銀組成を有するコア／シェル型、或は二重構造型の粒子であり、平均沃化銀含有量が1.2モル以下、アスペクト比3以上のハロゲン化銀粒子を全投影面積の50%以上含有し、隣接層中の表面近傍に平均粒径が $0.3\mu$ 以下で平均沃化銀含有量が90モル%以上の粒子で構成されている乳剤である。

【0060】コア／シェル型粒子に付いては特開昭59-177535号、同59-178447号、同60-35726号、同60-147727号等に記載の方法により粒子を調整することができる。

【0061】乳剤は可溶性塩類を除去するためにヌードル水洗法、フロキュレーション沈降法などの水洗方法がなされてよい。好ましい水洗法としては、例えば特公昭35-16086号記載のスルホ基を含む芳香族炭化水素系アルデヒド樹脂を用いる方法、又は特開平2-7037号記載の凝集高分子剤例示G-3、G-8などを用いる方法が特に好ましい脱塩法として挙げられる。

【0062】化学増感法としては、いわゆる硫黄増感、セレン化合物による増感、テルル化合物による増感、金増感、周期律表VIII族の貴金属（例えばPd、Pt、Irなど）による増感、及びこれらの組み合わせによる増感法を用いることができるが、本発明の増感法としては、硫黄化合物又はセレン化合物を用いるか、又はこれらの化合物による組み合わせで用いるのが好ましい。

【0063】化学増感時または終了時に、沃素イオンを供給することは感度や色素吸着の面から好ましい。特に沃化銀の微粒子の形態で添加する方法が好ましい。

【0064】化学増感をハロゲン化銀に吸着性を有する化合物の存在下で行うことも好ましい。化合物として特にアゾール類、ジアゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、インダゾール類、チアゾール類、ピリミジン類、アザインデン類、特にこれらのメルカプト基を有する化合物やベンゼン環を有する化合物が好ましい。

【0065】本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料は還元処理、いわゆる還元増感法としては、還元性化合物を添加する方法、銀熟成と呼ばれる $pAg=1\sim7$ の銀イオン過剰状態を経過させる方法、高pH熟成と呼ばれる $pH=8\sim11$ の高pH状態を経過させる方法などによってハロゲン化銀乳剤に施してもよい。又これら2つ以上の方法を併用することもできる。

【0066】還元性化合物を添加する方法は、還元増感の程度を微妙に調節できる点で好ましい。還元性化合物としては、無機または有機化合物のいずれでも良く、二酸化チオ尿素、第一錫塩、アミン及びポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ポラン化合物、アスコルビン酸及びその誘導体、亜硫酸塩などが挙げられ、特に好ましくは二酸化チオ尿素、塩化第一錫、ジメチルアミンポランが挙げられる。これら還元性化合物の添加量は、その化合物の還元

性及びハロゲン化銀の種類、溶解条件等の乳剤製造条件によって異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり $1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-2}$ モルの範囲が適当である。これらの還元性化合物は、水あるいはアルコール類などの有機溶媒に溶解させハロゲン化銀粒子の成長中に添加される。

【0067】ハロゲン化銀写真感光材料には、公知の分光増感色素を用いて分光増感される。用いられる色素はシアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリール色素及びヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素である。

【0068】増感色素は、ハロゲン化銀乳剤の固有感度を実質的に落とさない程度の色素濃度で用いるのが有利である。ハロゲン化銀1モル当たり増感色素約 $1.0\times 10^{-5}$ モル～約 $5\times 10^{-4}$ モルが好ましく、特にハロゲン1モル当たり増感色素の約 $4\times 10^{-5}$ モル～ $2\times 10^{-4}$ モル濃度で用いることが好ましい。

【0069】本発明の感光材料に用いられる親水性コロイドや結合剤としてはゼラチンを用いることが好ましいが、それ以外の親水性コロイドを用いることもできる。

【0070】例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等のタンパク質、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デキストラン、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単独もしくは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。特にゼラチンとともに平均分子量5000～10,000のデキストランやポリアクリルアミドを併用することが好ましい。これらの例は例えば特開平1-307738号、同2-62532号、同2-24748号、同2-44445号、同1-66031号、特開昭64-65540号、同63-101841号、同63-153538号等の公報に開示されている。

【0071】ゼラチンには石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 1630頁（1966）に記載されるような酵素処理ゼラチンの他、ゼラチン誘導体（ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等の種々の化合物を反応させて得られるもの）が包含される。

【0072】本発明に係る乳剤は、物理熟成または化学熟成前後の工程において、各種の写真用添加剤を用いることができる。公知の添加剤としては、例えばリサーチ・ディスクロージャー（RD）No. 17643（1978年12月）、

同No. 18716(1979年11月)及び同No. 308119(1989年12月)に記載された化合物が挙げられる。これら三つのリサーチ・ディスクロージャーに示されている化合物種類と記\*

\* 載簡所を以下に掲載した。  
【0073】

添加剤	RD-17643	RD-18716	RD-308119
	頁 分類	頁 分類	頁 分類
化学増感剤	23 III	648 右上	996 III
増感色素	23 IV	648~649	996~8 IVA
減感色素	23 IV		998 IVB
染料	25~26 VIII	649~650	1003 VIII
現像促進剤	29 XXI	648 右上	
カブリ抑制剤・安定剤	24 IV	649 右上	1006~7 VI
増白剤	24 V	998 V	
硬膜剤	26 X	651 左	1004~5 X
界面活性剤	26~7 XI	650 右	1005~6 XI
帯電防止剤	27 XII	650 右	1006~7 VIII
可塑剤	27 VII	650 右	1006 XII
スベリ剤	27 VII		
マット剤	28 XVI	650 右	1008~9 XVI
バインダー	26 XXII		1003~4 IV
支持体	28 IVII		1009 IVII

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる支持体としては、例えば前述のRD-17643の28及びRD-308119の1009頁に記載されているものが挙げられる。適当な支持体としてはポリエチレンテレフタレートフィルムなどで、これら支持体の表面には塗布層の接着をよくするために下塗り層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射などを施してもよい。

【0074】本発明が適用できるハロゲン化銀写真感光材料としては、例えば直接撮影Xレイフィルム、間接撮影Xレイフィルム、Xレイ複製用反転フィルム、CTイメージャー用片面フィルム、レーザイメージャー用フィルム、印刷製版用グラビアフィルム、同線画フィルム、同網点撮影用フィルム、同返しフィルム、黒白撮影用フィルムを挙げることができる。

【0075】医療用X線診断写真に本発明を適用する場合、例えば透過性放射線照射によって近紫外光ないし可視光を発生する蛍光体を主成分とする蛍光増感紙に本発明の乳剤を両面に塗布してなる感光材料面を密着し曝射する。

【0076】ここで言う透過性放射線とは、高エネルギーの電磁波であって、X線及びガンマ線を意味する。

【0077】また蛍光増感紙とは、例えばタングステン酸カルシウムを主とした蛍光成分とする増感紙、或いはテルビウムで活性化された希土類化合物を主成分とする蛍光増感紙などをいう。

【0078】蛍光増感紙としては、蛍光成分を支持体上に均一に塗布したもの、或いは円柱状や円錐状に塗布したものをを用いることができる。特に感度の低い感光材料を用いる場合、'92 RSNA(北米放射線学会)セッション

868で発表されたGerman Karman Karlsruhe Nuclear Researchのマイクロストラクチャー増感紙のように蛍光成分の厚みを増やし、円錐状に塗布することにより増感紙の感度を上げると同時に量子モトルを減らして粒状性を良くした蛍光増感紙を使用することが好ましい。

【0079】本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料の写真処理には、例えばリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)176号第28~30頁(RD-17643)に記載されているような種々の方法、及び種々の処理液のいずれをも適用することができる。

【0080】本発明に使用する白黒現像液に用いる現像主薬には、良好な性能を得やすい点でジヒドロキシベンゼン類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類の組み合わせが最も好ましい。勿論この他にp-アミノフェノール系現像主薬を含んでもよい。

【0081】本発明に用いられるジヒドロキシベンゼン系現像主薬としては、ハイドロキノン、クロロハイドロキノン、ブロムハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,3-ジクロロハイドロキノン、2,5-ジクロロハイドロキノン、2,3-ジブロムハイドロキノン、2,5-ジメチルハイドロキノンなどがあるが、特にハイドロキノンが好ましい。

【0082】本発明に用いる1-フェニル-3-ピラゾリドン、又はその誘導体の現像主薬としては、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどがある。

【0083】本発明に用いるp-アミノフェノール系現像主薬としては、N-メチル-p-アミノフェノール、p-ア

ミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェノール、p-ベンジルアミノフェノール等があるが、なかでも N-メチル-p-アミノフェノールが好ましい。

【0084】現像主薬は通常0.01モル～1.2モル/リットルの量で用いるのが好ましい。本発明に用いられる現像液のpHは9～13の範囲のものが好ましく、更に好ましくは10～12の範囲である。

【0085】pHの設定のために用いるアルカリ剤には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムのごときpH調整剤を含む。特開昭61-28708号（ホウ酸塩）、同60-93439号（例えば、サッカロース、アセトキシム、5-スルホサルチル酸）、リン酸塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。

【0086】上記成分以外に用いられる添加剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがある。臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如き現像抑制剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアルデヒド、メチルセルソルブ、ヘキシレングリコール、エタノール、メタノールの如き有機溶剤、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン塩等のメルカプト化合物、5-ニトロベンツイミダゾール等のベンツトリアゾール系化合物などのカブリ防止剤を含んでもよく、更に必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、特開昭56-106244号記載のアミノ化合物などを含んでもよい。本発明においては、現像液に銀汚れ防止剤、例えば特開昭56-24347号記載の化合物を用いることができる。

【0087】現像液には、特開昭56-106244号に記載のアルカノールアミンなどのアミノ化合物を用いることができる。

【0088】この他、L.F.A.メソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」フォーカル・プレス社刊（1966年）の22～229頁、米国特許第2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてよい。

【0089】定着液はチオ硫酸塩を含む水溶液であり、pH3.8以上、好ましくは4.2～5.5を有する。定着剤としては、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムがあるが定着速度の点からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。定着剤の使用量は適宜変えることができ、一般には約0.1～約6モル/リットルである。

【0090】定着液には、硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩を含んでもよく、それらには、例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明礬などがあ

る。

【0091】定着液には、酒石酸、クエン酸或いはそれらの誘導体を単独で、あるいは2種以上併用することができる。これらの化合物に定着液1リットル当たり0.005モル以上含むものが有効で、特に、0.01～0.03モルが特に有効である。

【0092】具体的には、酒石酸、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウムナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸リチウム、クエン酸アンモニウムなどがある。

【0093】定着液には、所望により保恒剤（例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩）、pH緩衝剤（例えば、酢酸、ほう酸）、pH調整剤（例えば、硫酸）、硬水軟化能のあるキレート剤を含むことができる。

【0094】本発明の現像の好ましい処理条件は、現像温度25～50℃で、より好ましくは30～40℃である。現像時間は5～10秒であり、より好ましくは8～9.8秒である。

【0095】全処理時間は好ましくは20～33秒、より好ましくは23～30秒である。

【0096】本発明における補充液は、現像液と同一成分でも補充液として調製したものでもよいが、前述した如き補充量で本発明に係る抑制剤を含有する補充液が用いられる。

【0097】補充法としては特開昭55-126243号記載の幅、送り速度による補充、特開昭60-104946号記載の面積補充、特開平1-149156号記載の連続処理枚数によるコントロールされた面積補充でもよく、好ましい補充量は1平方当たり200～50ミリリットル、更に好ましくは100～70ミリリットルである。

【0098】

【実施例】以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

【0099】実施例1

1) 種乳剤E.M-1の調製

60℃、pAg=8、pH=2.0にコントロールしつつ、ダブルジェット法で平均粒径0.3μmの沃臭化銀単分散立法晶粒子を調製した。

【0100】得られた反応液を40℃にて花王アトラス社製デモールN水溶液と硫酸マグネシウム水溶液を用いて脱塩したのち、ゼラチン水溶液を加えて再分散し種乳剤E.M-1を得た。

【0101】2) 種乳剤E.M-1からの成長

上述の種乳剤E.M-1を用い次のように粒子を成長させた。まず、40℃に保たれたゼラチン水溶液に種乳剤を分散し、さらにアンモニア水と酢酸でpH9.7に調製した。この液にアンモニア性硝酸銀水溶液、及び臭化カリウムの水溶液をダブルジェット法で添加した。

【0102】目標粒径の95%まではpAg=9.0に保ち、pHは9.0～8.0にまで連続的に変化させた。その後、pAgを1

1.0に調製しpH8.0に保ちながら目標粒径まで成長させた。続いて酢酸でpH=6.0まで下げ、5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンナトリウム塩の無水物を400mg/モルAgX添加し、花王アトラス社製デモールN水溶液と硫酸マグネシウム水溶液を用いて脱塩した後、ゼラチン溶液を加えて再分散した。

\*

【0103】この方法により頂点が丸みを帯びた14面体で平均粒径0.40 $\mu$ m、0.65 $\mu$ m、1.00 $\mu$ m、変動係数( $\delta/r$ )がそれぞれ0.17、0.16、0.16の単分散沃臭化銀乳剤(A)、(B)、(C)を調製した。

【0104】3) 種乳剤EM-2の調製

以下の方法により六角平板種乳剤を作成した。

【0105】

(溶液A)

オセインゼラチン	60.2g
蒸留水	20.0ml
ポリイソプロピレンオキシ-ジ-琥珀酸エステルナトリウム塩	
10%エタノール溶液	5.6ml
臭化カリウム	26.8g
10%硫酸	144ml

(溶液B)

2.5規定 硝酸銀水溶液	3500ml
--------------	--------

(溶液C)

臭化カリウム	1029g
沃化カリウム	29.3g
蒸留水で3500mlにする	

(溶液D)

1.75規定 臭化カリウム水溶液

35℃において、特公昭58-58289号、同58-58289号明細書に示される混合攪拌機を用いて、溶液Aに溶液B及び溶液Cの各々64.1ccを同時混合法により2分の時間を要して添加し核形成を行った。

【0106】溶液Bおよび溶液Cの添加を停止した後、60分の時間を要して溶液Aの温度を60℃に上昇させ、再び溶液Bと溶液Cを同時混合法により、各々68.5cc/minの流量で50分間添加した。この間の銀電位(飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を溶液Dを用いて+6mVになるよう制御した。添加終了後、3%水酸化カリウムによってpHを6に合わせ、直※

下記銀電位制御量

※ちに脱塩、水洗を行い種乳剤EM-2とした。このように作成した種乳剤EM-2は、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板の平均厚さ0.07 $\mu$ m、平均直径(円直径換算)は0.5 $\mu$ mであることが電子顕微鏡観察により判明した。

【0107】4) 平板乳剤の調製

以下の4種類の溶液を用いて、1.53モル%沃化銀を含有する平板沃臭化銀乳剤EM-(D)を調製した。

【0108】

(溶液A)

オセインゼラチン	29.4g
ポリイソプロピレンオキシ-ジ-琥珀酸エステルナトリウム塩	
10%エタノール溶液	2.5ml
種乳剤EM-2	1.6モル相当
蒸留水で1400ccとする	

(溶液B)

3.5規定の硝酸銀水溶液	2360ml
--------------	--------

(溶液C)

臭化カリウム	963g
沃化カリウム	27.4g
蒸留水で2360mlにする	

(溶液D)

1.75規定 臭化カリウム水溶液

下記銀電位制御量

60℃において、特開昭58-58288号、同58-58289号明細書に記載の混合攪拌機を用いて、溶液A、溶液B及び溶液Cの全量同時混合法のより21.26ml/minの流速で11分

の時間を要して添加成長を行った。この間の銀電位を溶液Dを用いて+25mVになるように制御した。

【0109】添加終了後、過剰の塩類を除去するため、

デモールN水溶液（花王アトラス社製）及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈殿脱塩を行い、オセインゼラチン92.2gを含むゼラチン水溶液を加え攪拌、再分散した。

【0110】EM-(D)の粒子約3000個を電子顕微鏡により観察、測定し形状を分析した結果、円換算平均粒径1.05 $\mu$ m、アスペクト比4.2、粒径分布の変動係数18%の平板状沃臭化銀乳剤(I)を得た。

【0111】平板状沃臭化銀乳剤EM-(D)の調整において、溶液Cのハロゲン組成を変化させる事によりEM-(E)を調整した。

【0112】EM-(E)の粒子約3000個を電子顕微鏡により観察、測定し形状を分析した結果、円換算平均粒径1.03 $\mu$ m、アスペクト比4.0、粒径分布の変動係数16%の平板状臭化銀乳剤(E)を得た。

【0113】また、EM-(E)と同様の方法で、混合時の流量と銀電位を調整し、円換算平均粒径0.98 $\mu$ m、平均アスペクト比2.3、粒径分布の変動係数15%の平板状臭化銀乳剤EM-(F)を得た。

【0114】塩臭化銀微粒子の調整  
60℃、pAg=8、pH=2.0にコントロールしつつ、ダブルジェット法で平均粒径0.25 $\mu$ mの塩化銀含有率90モル%の塩臭化銀の単分散立法微粒子を調整した。

【0115】得られた乳剤を40℃にて花王アトラス社製デモールN水溶液と硫酸マグネシウム水溶液を用いて脱塩したのち、ゼラチン水溶液中に再分散し、塩臭化銀微粒子乳剤①を得た。

【0116】この塩臭化銀微粒子①を50℃で攪拌しながら、塩臭化銀微粒子1モル当たり0.005モルの沃化カリウム溶液を加え、40分間攪し続け粒子表面に均一に沃化銀を被覆した微粒子乳剤②を得た。

【0117】同様の方法で平均粒径0.40 $\mu$ mで表面を沃化銀で被覆した塩化銀含有率90モル%の微粒子乳剤③を得た。

【0118】また、微粒子乳剤②と同様の方法で沃化カリウム溶液の量と攪拌時間、及び攪拌温度を調整し、全

微粒子表面の沃化銀率80モル%の微粒子④と沃化銀率95モル%の微粒子⑤を得た。

【0119】また、臭化銀微粒子①の調整において、添加時間を変化させることにより、円換算平均粒径0.15 $\mu$ mの塩臭化銀微粒子乳剤を得た。この乳剤を微粒子乳剤②の調整と同様の方法で粒子表面に均一に沃化銀を被覆した微粒子乳剤⑥を得た。

【0120】試料の調整

得られた乳剤(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)のそれぞれに55℃にて、分光増感色素5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンナトリウム塩の無水物と5-ブチル-5'-ブトキシカルボニル-3-(4スルホブチル)-3'-(4-スルホブチル)ベンゾイミダゾロカルボシアニンナトリウム塩の無水物を20:1の重量比で、ハロゲン化銀1モル当たり(A)に975mg、(B)に600mg、(C)に390mg、(D)、(E)及び(F)にそれぞれ500mg添加した。

【0121】10分後に、適当量の塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムを加えて化学熟成を行った。熟成終了15分前に、沃化カリウムをハロゲン化銀1モル当たり200mg添加し、その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当たり $3 \times 10^{-2}$ モル加え、ゼラチン70g含む水溶液に分散した。

【0122】熟成済みの4種類の乳剤の内、(A)、(B)、(C)は重量比で15:65:20の割合で混合し乳剤-Iとし、(D)は単独のまま乳剤-IIとし、(E)も単独で乳剤-III、(F)を単独で乳剤-IVとした。また、乳剤(E)と(F)を重量比で30:70の割合で混合し乳剤-Vとし、70:30の割合で混合したものを乳剤-VIとした。

【0123】得られた乳剤I~VIのそれぞれに対し、特開平2-301744号、95頁16行目~96頁20行目に示された通りの添加剤を加えた。

【0124】また保護層に用いた添加剤は次の通りである。添加量は塗布液1リットル当たりの量で示す。

【0125】

保護層用塗布液

石灰処理イナートゼラチン

68g

酸処理ゼラチン

2g

トップサイド300 (Permchem Asia Ltd. 製)

ポリメチルメタクリレート(面積平均粒径6.0 $\mu$ mのマット剤)

1.1g

二酸化ケイ素粒子(面積平均粒径3.5 $\mu$ mのマット剤)

0.5g

グリオキザール40%水溶液(硬膜剤)

1.5ml

CH<sub>2</sub>=CHSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(硬膜剤)

500mg

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>CONH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>H

2.0g

【0126】

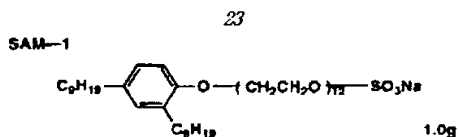
【化14】



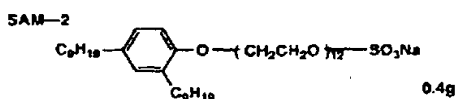
(13)

特開平7-311430

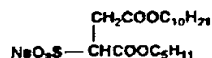
24



\* [0127]



10

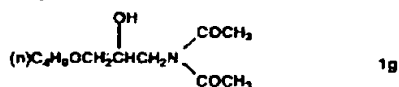


1,1-ジメチロール-1-ブromo-1-ニトロメタン	70mg
1-ブチルカテコール	400mg
ポリビニルピロリドン (分子量10000)	1.0g
スチレン-無水マレイン酸共重合体	2.5g
ニトロフェニルトリフェニルホスホニウムクロリド	50mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	4.0g
2-メルカプトベンゾイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム	15mg
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	10mg
トリメチロールプロパン	10g
ルドックスAM (デュボン社製)	30mg
(コロイドシリカ)	

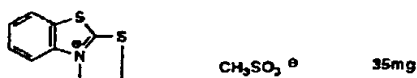
[0128]

※ [0129]

[化15]



30

TiNO<sub>3</sub> 60mg

※

2-アリミノ-4,6-ジメルカプトトリアジン	50mg
5-ニトロインダゾール	170mg
5-メチルベンゾトリアゾール	280mg
ベンジルアデニン	110mg

尚、乳剤層は片面当たり銀換算値で2.0g/m<sup>2</sup>、保護層はゼラチン付量として0.99g/m<sup>2</sup>となるように2台のスライドホッパー型コーターで毎分90mのスピードで下記のように下引きした175μmのポリエチレンテレフタレートフィルムベース上に乳剤層、保護層を両面同時塗布し、2分15秒で乾燥して試料を得た。

【0130】下引きは、グリンジルメタクリレート50wt%、メチルアクリレート10wt%、ブチルメタクリレート処理剤の調製

40wt%の3種のモノマーからなる共重合体をその濃度が10wt%になるように希釈して得た共重合体水性分散液を下引き液を用いてた。

【0131】尚、乳剤層のゼラチン量は2.0g/m<sup>2</sup>で塗設されるように調整して塗布した。

【0132】また、微粒子乳剤は、片面当たりの銀量のモル%で全銀量の10%になる割合で塗布した。

【0133】

(14)

特開平7-311430

25

26

現像薬処方 (38リットル仕上用)

Part-A

水酸化カリウム

950 g

亜硫酸カリウム

2450 g

炭酸水素ナトリウム

380 g

硼酸

38 g

1,4-ジヒドロキシベンゼン

1050 g

ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム

60 g

5-メチルベンゾトリアゾール

5.5 g

純水を加えて9.5リットルにする

Part-B

酢酸 (90%)

560 g

トリエチレングリコール

420 g

1-フェニル-3-ピラゾリドン

70 g

5-ニトロインダゾール

1.5 g

本発明の化合物

表1に示す量

各パートの混合法

\*時間放置した後、水酸化カリウムと酢酸でpHを25℃で1

50リットルタンクに25℃の水を20リットル入れ、攪拌し

0.40に調整した。

ながら上記 Part-A を投入し、次いで Part-B を添加

【0134】

して水で38リットルに仕上げた。この現像液を25℃で24 \* 20

スター液処方 (1リットル仕上用)

氷酢酸

210 g

臭化カリウム

200 g

純水を加えて1リットルにする。

※ ※ 【0135】

定着液処方 (38リットル仕上用)

Part-A

チオ硫酸アンモニウム

6000 g

エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム

0.8 g

無水亜硫酸ナトリウム

460 g

硼酸

270 g

水酸化ナトリウム

190 g

氷酢酸

350 g

純水を加えて9.5リットルにする。

★ ★ 【0136】

Part-B

硫酸アルミニウム (無水塩換算)

380 g

硫酸 (50wt%)

230 g

純水を加えて1.9リットルにする。

【0137】各パートの混合法

50リットルのタンクに25℃の水を20リットル入れ、攪拌しながら上記 Part-A、Part-B を順次添加し、最後に水と酢酸を加えて38リットルに仕上げた。

【0138】この現像液を25℃で24時間放置した後、水酸化カリウムと酢酸で25℃におけるpHが4.35になるように調整した。

【0139】(センシトメトリ) 得られた試料を蛍光増感紙 K0-250 (コニカ [株] 製) で挟み、管電圧90KV P, 20mA, 0.05秒のX線を照射し、距離法にてセンシトメトリカーブを作成し感度及びガンマを求めた。感度の値はカブリ+1.0の濃度を得るのに必要なX線量の逆数として求めた。結果は試料No. 1の感度を100とした場

合の相対感度で表した。カバリングパワー (CP) は、最高濃度を現像銀付き量で除した値とした。

【0140】なお、現像は自動現像機 SRX-501 (コニカ [株] 製) を用い、現像温度が35℃、定着温度が33℃、45秒処理モードで処理した。また、現像開始時の現像処理槽には現像液1リットル当たり20ミリリットルの割合で上記スターを添加した。

【0141】現像液補充量は、ハロゲン化銀写真感光材料1平方メートル当たり400ミリリットルを補充した。

【0142】水洗水は温度20℃の水を毎分3.0リットル供給した。乾燥温度は50℃にセットして処理した。

【0143】(カブリ) 各試料を未露光のまま上記同様に現像処理し、写真濃度計PDA-65 (コニカ [株] 製) を用いて濃度測定を行い、得られた値から支持体濃度を減

じた値をカブリ濃度とした。

【0144】〈粒状性及び銀色調〉試料フィルムを蛍光増感紙 SR0-250 (コニカ [株] 製) の間に挟持して、管電圧80kVPで胸部ファントムを撮影し、前記同様に処理した。処理済み試料フィルムを色温度7700ケルビン、照度11600ルクスの光源台上で透過光で目視で比較した。

【0145】粒状性の評価基準

A: 非常に良好

B: 良好

C: 普通

D: やや劣る

E: 劣る

銀色調の評価規準

A: 純黒調で全く黄色みを感じない

B: 全体に黒色

C: 僅かに黄色みが感じられる黒色

D: 黄色味を帯びた黒色

これらの評価結果を表1、表2にまとめて示した。

【0146】

10 【表1】

試料 No.	乳 剤 A				乳 剤 B (塩化銀化銀微粒子乳剤)			現像液系薬剤	
	乳剤 No.	還元銀 含有率 (%)	AS比	AS率 (%)	乳剤 No.	平均粒径 ( $\mu$ m)	粒子表面 のAS率 (%)	例示化合物 No.	添加量 (g/l)
1	I	0	1	100	②	0.25	100	1-1	0.4
2	II	1.53	4.2	100	②	0.25	100	1-1	0.4
3	III	1.0	4.0	100	①	0.25	0	1-1	0.4
4	III	1.0	4.0	100	②	0.25	100	1-1	0.4
5	III	1.0	4.0	100	③	0.40	100	1-1	0.4
6	III	1.0	4.0	100	④	0.25	80	1-1	0.4
7	III	1.0	4.0	100	-	-	-	1-1	0.4
8	IV	1.0	2.3	100	②	0.25	100	1-1	0.4
9	V	1.0	4.0	30	②	0.25	100	1-1	0.4
			2.3	70					
10	VI	1.0	4.0	70	②	0.25	100	1-1	0.4
			2.3	30					
11	III	1.0	4.0	100	②	0.25	100	3-9	0.4
12	III	1.0	4.0	100	-	-	-	3-9	0.4
13	III	1.0	4.0	100	②	0.25	100	2-1	0.4
14	III	1.0	4.0	100	②	0.25	100	4-2	0.4
15	III	1.0	4.0	100	②	0.25	100	3-4	0.4
16	III	1.0	4.0	100	②	0.25	100	-	0.4
17	III	1.0	4.0	100	⑤	0.15	100	1-1	0.4
18	VII	1.0	4.0	60	②	0.25	100	1-1	0.4
		1.0	2.3	40					
19	III	1.0	4.0	100	⑤	0.25	95	1-1	0.4

【0147】

【表2】

試料 No.	粒状性	銀色調	CP	感度	カブリ	備考
1	D	B	54	100	0.03	比較
2	C	D	63	109	0.02	比較
3	D	C	83	133	0.25	比較
4	A	B	83	135	0.01	本発明
5	B	C	58	105	0.03	比較
6	B	B	70	123	0.17	比較
7	B	D	62	105	0.03	比較
8	D	A	57	107	0.08	比較
9	C	A	62	114	0.07	比較
10	A	A	75	125	0.02	本発明
11	A	A	83	136	0.01	本発明
12	D	D	62	105	0.03	比較
13	A	A	83	137	0.02	本発明
14	A	A	80	139	0.01	本発明
15	A	A	82	140	0.02	本発明
16	B	C	65	114	0.02	比較
17	A	B	84	139	0.03	本発明
18	B	A	71	123	0.03	本発明
19	A	B	83	137	0.03	本発明

(16)

特開平7-311430

30

【0148】

【発明の効果】表1、表2に示す如く、本発明によるハロゲン化銀写真感光材料、または本発明の処理方法で、高感度、低カブリでかつ銀色調の優れたハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法が得られた。

10

20

30